

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-276112**
 (43)Date of publication of application : **22.10.1996**

(51)Int.Cl. **B01D 53/22**
B01D 63/08

(21)Application number : **08-084801** (71)Applicant : **AIR PROD AND CHEM INC**
 (22)Date of filing : **13.03.1996** (72)Inventor : **DYER PAUL NIGEL**
MINFORD ERIC
RUSSEK STEVEN L
CAROLAN MICHAEL FRANCIS
TAYLOR DALE M
BRIGHT JEFFREY DONALD
CUTLER RAYMOND ASHTON
PROUSE DAVID W
RICHARDS ROBIN EDWARD
WILSON MERRILL A

(30)Priority

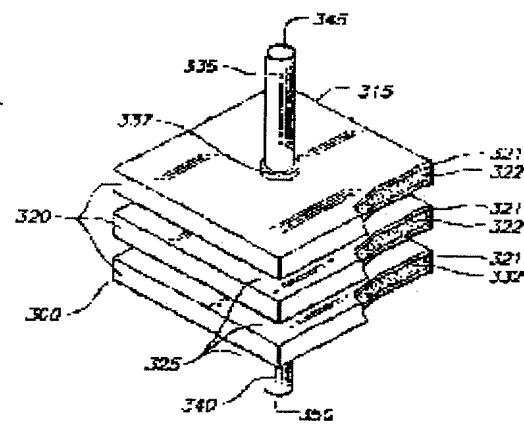
Priority number : **95 402689** Priority date : **13.03.1995** Priority country : **US**

(54) MODULE FOR SEPARATING OXYGEN FROM OXYGEN-CONTAINING GASEOUS MIXTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flat solid-membrane module formed of plural membrane units and capable of separating oxygen from an oxygen-containing gaseous mixture.

SOLUTION: This module comprises plural planar membrane units 300 each of which comprises a channel-free porous support 322 which is provided with many connected through pores and is in contact with an adjacent dense mixed conductive oxide layer 321 having no connected through pore. The dense mixed conductive oxide layer is placed to have flow communication with the oxygen-containing gaseous mixture 325 to be separated and the channel-free porous support of each membrane unit is placed to have flow communication with an oxygen removing means. Oxygen already separated from the oxygen-containing gaseous mixture is discharged by permeating through the dense mixed conductive oxide layer of each membrane unit and passing the oxygen removing means through the channel-free porous support of each membrane unit.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-276112

(43)公開日 平成8年(1996)10月22日

(51)Int.Cl. ^a B 01 D 53/22 63/08	識別記号 9538-4D	序内整理番号 F I B 01 D 53/22 63/08	技術表示箇所
---	-----------------	--	--------

審査請求 有 請求項の数18 FD (全16頁)

(21)出願番号 特願平8-84801
(22)出願日 平成8年(1996)3月13日
(31)優先権主張番号 08/402689
(32)優先日 1995年3月13日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591035368
エアー・プロダクツ・アンド・ケミカル
ス・インコーポレーテッド
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
アメリカ合衆国, 18195-1501, ペンシル
バニア州, アレンタウン, ハミルトン, ブ
ールバード, 7201
(74)代理人 弁理士 押田 良久

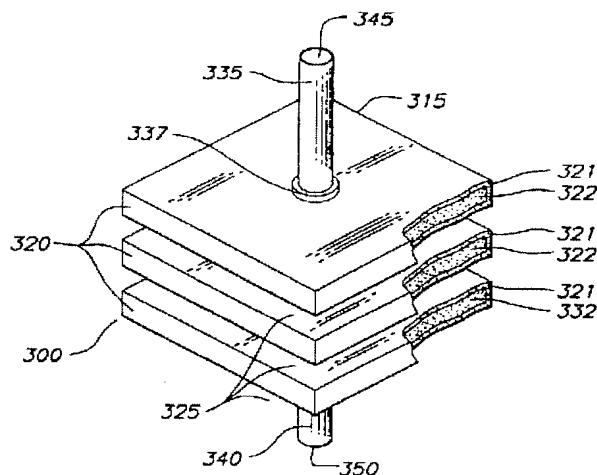
最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸素含有気体混合物から酸素分離するためのモジュール

(57)【要約】 (修正有)

【課題】酸素の酸素含有気体混合物からの分離が可能な複数の膜ユニットで形成された平面固相膜モジュールに関する。

【解決手段】モジュールは複数の平面膜ユニット300で形成される。各膜ユニットは、連続通し多孔を備える一方、連続通し多孔をもたない隣接稠密混合導電性酸化物層321と接触している決まった流路のない多孔質支持体322からなる。稠密混合導電性酸化物層を分離される酸素含有気体混合物325と流れ連通するよう配置し、各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を、各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を除去手段と流れ連通させて配置し、各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通って透過させることと、各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を介して除去手段を通過させることにより酸素含有気体混合物から既に分離された酸素を排出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々が連続通し多孔を有するが、連続通し多孔をもたない隣接する平面稠密混合導電性酸化物層と接触している決まった流路のない平面多孔性支持体からなる複数の平面膜ユニットからなる酸素含有気体混合物から酸素分離するためのモジュールであって、前記平面稠密混合導電性酸化物層が分離される前記酸素含有気体混合物と流れ連通していることと、各膜ユニットの平面で決まった流路のない多孔質支持体を、前記各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を除去手段と流れ連通させて配置し、前記各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通って透過させることと、前記各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を介して前記除去手段を通過させることにより酸素含有気体混合物から既に分離された酸素を排出することを特徴とする酸素分離のモジュール。

【請求項2】 前記各膜ユニットが前記平面で決まった流路のない支持体に前記稠密混合物導電性酸化層の相対側で隣接する流路をつけた層からさらになることを特徴とする請求項1の酸素分離のモジュール。

【請求項3】 前記平面で決まった流路のない多孔質支持体に前記表面稠密混合導電性酸化物層の相対側で隣接する所定の平均気孔半径をもつ第1の平面多孔質層からさらになることを特徴とする請求項1の酸素分離のモジュール。

【請求項4】 前記各膜ユニットが前記第1の平面多孔質層に前記平面稠密混合導電性酸化物層の相対側で隣接する流路をつけた層からさらになることを特徴とする請求項3の酸素分離のモジュール。

【請求項5】 前記各膜ユニットが所定の平均気孔半径を有し、前記第1の平面多孔層と前記流路をつけた層の間に配置する第2の平面多孔層からさらになり、前記第1の平面多孔層の平均気孔半径が前記第2の平面多孔質層の平均気孔半径より小さいことを特徴とする請求項4の酸素分離のモジュール。

【請求項6】 前記各膜ユニットが前記第1の流路をつけた層に前記第2の平面多孔質層の相対側で隣接する第2の流路をつけた層からさらになることを特徴とする請求項5の酸素分離のモジュール。

【請求項7】 前記除去手段が前記モジュールの各平面膜ユニットを横切る導管からなることを特徴とする請求項4、5もしくは6の酸素分離のモジュール。

【請求項8】 前記除去手段がマニホールドからなることを特徴とする請求項4、5もしくは6の酸素分離のモジュール。

【請求項9】 前記平面稠密混合導電性酸化物層が0.01マイクロメーター乃至約500マイクロメーターの範囲の厚さをもつことを特徴とする請求項6のモジュール。

【請求項10】 前記平面の決まった流路のない多孔性

支持体が前記平面稠密混合導電性酸化物層の厚さの5倍以下の半径を有することを特徴とする請求項9の酸素分離のモジュール。

【請求項11】 前記稠密混合導電性酸化物層が混合導電性酸化物からなり、また前記決まった流路のない多孔質支持体が混合導電性酸化物からなることを特徴とする請求項10の酸素分離のモジュール。

【請求項12】 前記混合導電性酸化物を式A_x A'_{x'} A''_y B_{y'} B'_{y''} O_{3-z'} [式中、A、A'、A''はIUPACにより採用された元素の周期表による群1、2と3からなる群とFブロックランタン素元素より選ばれ；B、B'、B''は同じくDブロック遷位金属から選ばれ、また0 < x ≤ 1、0 ≤ x' ≤ 1、0 ≤ x'' ≤ 1、0 < y ≤ 1、0 ≤ y' ≤ 1、0 ≤ y'' ≤ 1、1. 1 > x + x' + x'' > 0. 9、1. 1 > y + y' + y'' > 0. 9、そしてzは前記混合導電性酸化物の電荷を中性にする数字である]により示されることを特徴とする請求項11の酸素分離のモジュール。

【請求項13】 前記列挙された式のA、A'またはA''はカルシウム、ストロンチウム、バリウムとマンガンからなる群より選ばれる群2であることを特徴とする請求項12の酸素分離のモジュール。

【請求項14】 前記平面稠密層を式：L_a A'_x C_y F_{y'} C_u_{y''} O_{3-z} [式中、1. 1 > x + x' > 0. 9、1. 1 > y + y' + y'' > 0. 9、0 < y' ≤ 0. 4 そして0 < y'' ≤ 0. 4 であり、A'がストロンチウム、バリウムもしくはカルシウムより選ばれ、そしてzが前記混合導電性酸化物電荷を中性にする数字である]によって示される混合導電性酸化物で形成することを特徴とする請求項13の酸素分離のモジュール。

【請求項15】 前記平面稠密混合導電性酸化物層をL_{a_{0.2}} B_{a_{0.8}} C_{o_{0.8}} F_{e_{0.2}} O_{3-z'} P_{r_{0.2}} B_{a_{0.8}} C_{o_{0.8}} F_{e_{0.2}} O_{3-z'} L_{a_{0.2}} B_{a_{0.8}} C_{o_{0.6}} C_{u_{0.2}} F_{e_{0.2}} O_{3-z'} L_{a_{0.2}} S_{r_{0.8}} C_{o_{0.4}} F_{e_{0.4}} C_{u_{0.2}} O_{3-z'} L_{a_{0.4}} S_{r_{0.6}} C_{o_{0.4}} F_{e_{0.4}} C_{u_{0.2}} O_{3-z'} L_{a_{0.3}} S_{r_{0.7}} C_{o_{0.8}} F_{e_{0.1}} C_{u_{0.1}} O_{3-z'} と S_r C_{o_{0.4}} F_{e_{0.4}} C_{u_{0.2}} O_{3-z'} からなる群より選ばれた混合導電性酸化物で形成することを特徴とする請求項14の酸素分離のモジュール。

【請求項16】 前記平面で決まった流路のない多孔質支持体をアルミナ、セリア、シリカ、マグネシア、チタニア、高温酸素適合金属合金、金属酸化物安定ジルコニアとその混合物からなる群より選ばれる材料で形成することを特徴とする請求項11の酸素分離のモジュール。

【請求項17】 前記各膜ユニットが通し多孔を備えるが、前記平面稠密混合導電性酸化物層に前記決まった流路ない多孔質支持体の相対側で隣接する触媒した層から

さらになることを特徴とする請求項11の酸素分離のモジュール。

【請求項18】 前記流路をつけた層が複数の半径方向の流路からなることを特徴とする請求項4の酸素分離のモジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸素の酸素含有気体混合物からの分離が可能な複数の膜ユニットで形成された平面固相膜モジュールに関するものである。改良された空気保全性を付与する前記モジュールは、電子導電性と酸素イオン導電性を高温で示す混合導電性金属酸化物からなる複数の平面固相膜ユニットで二次加工されたものである。

【0002】

【従来の技術】 酸素イオン導電性材料で形成された固相膜は酸素を酸素含有気体混合物から分離することを含む様々な商業的な方法により相変らず見込みがある。代表的固相膜は前記固相膜が酸素イオンと電子の双方を伝導する典型的例として高温（例えば700°C以上）で操作される多成分金属酸化物で形成されたものである。酸素分圧差が前記混合導電性金属酸化物膜の両側に存在し、また作業条件が適切に管理されている時は、酸素は酸素イオンの前記固相膜の低酸素分圧側への移行に伴い前記酸素含有気体混合物から分離される一方、電子線フラックスが酸素イオン移行と反対方向に起こって電荷を保存し、純粹酸素を前記膜の透過側に生成させる。

【0003】 複数の固相膜ユニットを互いに接合して膜モジュールを形成させ、流路を各膜ユニットに組込んで、モジュールに分けられる酸素含有気体混合物の導入を容易にさせる。本明細書でさらに述べられるように、本出願人は支持流路をつなぐ稠密混合導電性酸化物層が差圧を前記平面固相膜モジュールの平面固相膜ユニットの相対側に加えた時、機械的破損を受け易いことを発見した。そのうえ、モジュールをつくる前記膜ユニットの流路をつけた層の二次加工には多少の難しさがある。

【0004】 先行技術の気体分離と燃料電池は典型的例として近零差圧が膜隔室の相対側に存在するような条件の下で操作すると、空気保全性と関連する問題を最小限に止め、また微少の漏れは隔室間の限られた範囲で許容される。そのうえ、前記個々の膜の稠密混合導電性分離層の有効活性表面積を前記膜の稠密混合導電性分離層を典型的に支持する流路をつけた層により限定する。これらのモジュールを酸素が各膜ユニット内の流路を通って流出できるような配置にした多岐管で集配する必要がある。

【0005】 複数の固相膜で形成された固体電解質酸素ポンプは、米国特許第4,877,506号に示されている。前記酸素ポンプは複数の平面平行流路を前記電解質の表面に形成する形状にした電極をもつ。空気供給材

料を空気電極で形成された流路に導入する。本装置の操作中に形成された酸素を前記酸素電極もしくは陽極で形成された流路を経由して前記電解質を通る流路により除去する。モノリシック配列を隣接隔室の間に相互連結材料を位置させて形成して積重ね隔室を形成する。

【0006】 複数の電池で形成された燃料電池モジュールは技術上周知のものである。代表的な燃料電池を米国特許第4,490,445号で開示し、固体酸化物板と導体板の交番層からなる固体酸化物電気化学的エネルギー変換装置を教示する。各電解質板は多孔質酸化剤電極の前記電解質の第1の面への被覆と、多孔質燃料電極の前記電解質の第2の面への被覆を備える。各導体板は気体の通路を前記導体板の両面に形成し、前記電解質被覆と次の隣接電解質上で電気接触している波形頂部により形成された溝付ネットワークを備える。各導体板はさらに前記変換装置から、ならびに装置へのそれぞれ電気のタッピングならびに導入の手段をもつ。前記導体板をさらに前記導体板の縁に沿って配置し、ガスシールが形成された導体板の縁に沿って配置し、電極被覆の組成と同一の組成をもつ表面被覆と次の隣接する電解質板上で接触している円周方向の波形頂部をもつ。

【0007】 米国特許第5,034,023号は酸素の酸素含有気体混合物からの分離が可能なセラミックハニカム構造を開示する。流路をつけたハニカムを前記ハニカム流路の少くともいくつかをその面の1つで封止させる固相電解質で形成する。前記酸素含有気体を第1の組の流路に前記ハニカムの1つの面で導入し、第1の電圧を前記流路の内壁に加え、そして第2の電圧を残余の第2の組の流路の内壁に加えて前記2つの組の隣接する流路を分けるセラミック材料を横切る電位を発生させる。前記電位は酸素イオンを前記流路壁を通して流し分子酸素を収集できる第2の組の流路に解放させる。

【0008】 米国特許第5,240,480号は酸素の酸素含有気体混合物からの分離に用いられる固相膜を開示する。これらの膜は平均気孔半径が約10マイクロメーター以下の多成分金属酸化物多孔質層と、連続通し多孔性多成分金属酸化物稠密層からなり、前記多孔質層と稠密層が隣接し、このような層が電子と酸素イオンを作業温度で伝導することを特徴とする。

【0009】 米国特許第5,356,728号と国際特許出願公開第WO 94/24065号は電子導電性と酸素イオン導電性を高温で示す灰チタン石構造の多成分金属酸化物で形成されたクロスフロー電気化学反応器セルを開示する。このような電子は有機化合物の部分酸化反応を行って付加価値製品を形成し、また酸素の酸素含有気体混合物の分離に有効である。

【0010】 前記米国特許第5,356,728号のクロスフロー反応器セルは気体流れを横切るように配置され、気体流れを流す1つ以上の流路をもつた中空セラミック羽根もしくは気体流れを流す1つ以上の流路をもつ

5
多数の十字状中空セラミック羽根のいずれかからなる。各流路は、流路と前記セラミックの外面の適当な部分の間に配置された少くとも1つの流路壁もしくは電子伝導性と酸素イオン伝導性を高温において示す典型的例として灰チタン石構造の気体透過性多成分金属酸化物からなる隣接する羽根を積層した共通壁を備える。このようにして、前記流路は多成分金属酸化物で形成されたセラミック羽根の外面に隣接する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】当技術業界はモジュールが改良空気ならびに構造保全性を示す広範囲な方法と反応を行う適当な固相膜モジュールを探求している。そのうえ、このようなモジュールは好ましく、そして容易に二次加工ならびに多岐管で集配でき、また空気分離工程の実施に必要で、部分酸化工程の実施に好ましい差圧に耐え得ることである。このようなモジュールは構造素子、例えば前記稠密混合導電性酸化物層と接触している流路をもたないことが、このような流路が各膜ユニットの前記稠密混合導電性酸化物層の有効活性面積を限定するためには好ましい。このような流路は、差圧をモジュールの膜ユニットの相対側に加える時、機械的破損に影響され易くする。

【0012】本発明は僅かな量のイオン化できる成分も自由流れから分離できる方法を含む多様な方法が実施でき、このようなイオン化成分が膜モジュールをつくり上げる膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通じて輸送できる平面固相膜モジュールを提供することを目的とするものである。

【0013】例えば、前記イオン化できる成分は空气中に存在する酸素であっても差支えなく、その酸素イオンを前記平面膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通過させる。水素も、イオン化水素種を輸送できる混合導電性酸化物から稠密混合導電性酸化物層を二次加工することにより供給材料流れから分離できる。

【0014】本発明の平面固相膜モジュールも多様な反応、例えば酸化カップリング、化学脱酸素化、酸化脱水素化その他同種の反応の実施に用いることができる。例えば、モジュールを用いて、メタン、天然ガスもしくは他の軽炭化水素の酸化による合成ガスの生成もしくは不飽和化合物の飽和炭化水素化合物よりの生成に用いることができる。

【0015】本発明の各平面固相膜モジュールをつくり上げる膜ユニットは連続通し多孔 (through porosity) をもたない隣接平面稠密混合導電性酸化物層と接触している連続通し多孔を有する決まった流路のない (channel-free) 多孔質支持体を備え、また任意の多孔性層と、酸素輸送と関連する運動制限を大幅に減らし、酸素フラックスを本質的に改善し、またモジュールが本質的に改善された空気ならびに構造保全性を実証するよう配向させた流路をつけた層を備える。前記稠密混合導電性酸化

物層は稠密であるが、前記層に気孔、微細な割れ目もしくは孔の網状構造がないとしても、分離選択性が条件に合わないレベルに低下しない限り所定の限度まで広義に解釈できる。

【0016】本質的に改善された平面固相膜モジュールの二次加工が先行技術の膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層に隣接する流路をつけた層を除去して連続通し多孔を有する決まった通路のない多孔性支持体に置換えると可能になる。「連続通し孔」という用語は前記決まった通路のない支持体がプロセス気体を前記多孔性支持体の片側から前記多孔質支持体の相対側に輸送できるその三次元構造全体に亘って気孔のマトリックスを有することを意味する。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の平面固相膜モジュールの最も一般的な実施例は複数の平面膜ユニットからなり、各平面膜ユニットは連続通し多孔をもたない隣接する平面稠密混合導電性酸化物層と接触している連続通し多孔を備える決まった通路のない平面多孔性支持体からなり、前記平面稠密混合導電性酸化物層が分離される酸素含有気体混合物と流れ連通していることと、前記各膜ユニットの平面で決まった通路のない多孔質支持体が除去手段と流れ連通させて配置し、前記各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通じて透過させることと、前記各膜ユニットの決まった通路のない多孔質支持体を介して前記除去手段を通過させることにより酸素含有気体混合物から既に分離された酸素を排出する。任意に、この実施例のモジュールの平面固相膜ユニットはさらに、前記稠密混合導電性酸化物層の相対側で平面で決まった通路のない多孔性支持体に隣接する1つ以上の流路をつけた層からなっても差支えない。前記流路層の組成ならびに構造を以下にさらに詳細に説明しよう。

【0018】前記膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と決まった通路のない多孔性支持体の二次加工に適切な混合導電性酸化物は式: $A_x A'_{x'} A''_{x''} B_y B'_{y'} B''_{y''} O_{3-z}$ により示される [式中、A、A'、A''はIUPACにより採用された元素周期律表による族1、2と3からなる群とFブロックランタン系元素より選ばれ; またB、B'、B''は同じく周期律表によるDブロック遷位金属より選ばれ、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 \leq x'' \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq y'' \leq 1$ 、 $1 > x + x' + x'' > 0.9$ 、 $1 > y + y' + y'' > 0.9$ であり、そしてzは組成物の電荷を中性にする数字である]。

【0019】上に列挙された式が、カルシウム、バリウムとマグネシウムからなる群より選ばれた群2の金属であることが好ましい。好ましい混合導電性酸化物は式: $L_{a_x} A'_{x'} C_{o_y} F_{e_{y'}} C_{u_{y''}} O_{3-z}$ で示される [式中 $0 < y' \leq 0.4$ 、 $0 < y'' \leq 0.4$ の条件つきで、 $1 > x + x' > 0.9$ 、 $1 > y + y'$

$+ y'' > 0.9$ であり、 A' はストロンチウム、バリウムもしくはカルシウムとマグネシウムから選ばれる。ここでも z は組成物電荷を中性にする数字である】。

【0020】別の例として、前記平面膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と前記決まった流路のない多孔性支持体の二次加工に適切な混合導電性酸化物を混合導電性、すなわちイオンと電子を作業条件の下で伝導する導電性をもつ複合材料を形成する 1 つ以上のイオン性導電組成物と 1 つ以上の電子導電性組成物の混合物で形成できる。

【0021】各膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体はさらに、不活性材料すなわち酸素イオン乃至電子を加工作業条件では伝導しない材料と、イオン性導電性材料と、電子性導電材料もしくは膜モジュールの稠密混合導電性酸化物層に関し同一もしくは異なる組成の混合導電性酸化物材料で二次加工できる。好ましくは、前記決まった流路のない多孔性支持体を前記膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と何層を追加しても適合する熱膨脹特性を有する混合導電性酸化物材料で二次加工する。それぞれの層をつくり上げる組成物は加工作業条件で互いに逆化学反応を起きない材料から選ぶことがよい。

【0022】前記決まった流路のない多孔性支持体の二次加工して、加工作業条件の下で混合導電性でない代表的材料、すなわち高温で酸素イオンと電子の両方を伝導しないような材料であって、アルミナ、セリア、シリカ、マグネシア、チタニア、高温酸素適合金属合金、金属酸化物安定化ジルコニアと化合物ならびにその混合物を含む。

【0023】前記決まった流路のない多孔性支持体の厚さ、多孔度ならびに各膜ユニットの多孔性支持体をつくり上げる多孔性材料の平均気孔直径を変化させて膜ユニットの十分な機械的強さを確実にする。前記平面で決まった流路のない多孔性支持体が前記平面稠密混合導電性酸化物層の厚さの 5 倍以下の直径を有する気孔をもつことが好ましい。前記各膜ユニットの平面稠密混合導電性酸化物層は典型的例として 0.01 マイクロメーター乃至約 500 マイクロメーターの範囲の厚さを有する。

【0024】本発明の別の実施例では、前記平面固相膜モジュールの 1 つ以上の膜ユニットが前記平面稠密混合導電性酸化物層の相対側で前記平面で決まった流路のない多孔性支持体に隣接して配置された平面多孔質層からさらになる。前記膜ユニットは前記平面で決まった流路のない多孔性支持体の相対側で第 1 の平面多孔質層に隣接して配置された 1 つ以上の追加の平面多孔質層からさらになる。前記それぞれの平面多孔質層は前記多孔質層が前記稠密混合導電性酸化物層からの距離の関数として漸増平均気孔半径を有す。複数の平面多孔質層を用いると平面固相膜モジュールの物質移動特性を改善することがわかった。

【0025】前記膜ユニットの多孔質層は連続通し多孔をもち、先に説明の不活性材料で二次加工できる。これは、酸素と電子を高温では伝導しない材料と、イオン性導電材料と、電子導電性材料もしくは前記決まった流路をもたない多孔質支持体に関し述べた混合導電性金属酸化物と、前記稠密混合導電性層を意味する。

【0026】各多孔質層の好ましい厚さは次の研究により調節できる。第 1 に、各多孔度と平均気孔半径を酸素フラックスが妨げられないが、十分な機械的強さを保つよう調節することである。第 2 に、各多孔質層内の気孔もしくは気孔の網状構造を酸素フラックスが妨げられないよう十分な幅にしても、二次加工ならびに作業中前記稠密混合導電性酸化物層のたるみを起こすほどの幅にしないことである。第 3 に、各多孔質層が化学反応性、付着性および熱膨脹性という特有の表現で各隣接層と適合でき、各平面固相膜ユニットの隣接層のクラッキングと離層と関連する問題を減らすことである。

【0027】もう 1 つ別の実施例では、1 つ以上の多孔質層をもつ膜ユニットが前記平面で決まった流路のない多孔質支持体の相対側で前記 1 つ以上の平面多孔質層に隣接して配置された流路をつけた層からさらになることができる。任意に、前記膜ユニットが前記 1 つ以上の平面多孔質層の相対側で前記第 1 の流路をつけた層に隣接して配置された特別の流路をつけた層をもつことができる。

【0028】前記流路をつけた層は連続通し多孔をもつ材料もしくは連続通し多孔をもたない稠密材料で二次加工できる。前記流路をつけた層は前記材料が酸素イオンもしくは電子を加工作業温度で伝導しない意味での不活性材料と、イオン性導電材料と、電子導電性材料もしくは前記稠密混合導電性酸化物層もしくは膜モジュールの前記決まった流路のない多孔質支持体に関し同一もしくは異なる組成の混合導電性酸化物材料で二次加工できる。それとして、適当な材料は前記稠密混合導電性酸化物層と、前記決まった流路のない多孔質支持体の二次加工で先に述べたものである。

【0029】前記流路をつけた層の流路は横断面で多様な形状、例えば長方形、台形、半円形などにして二次加工できる。前記流路の深さと間隔を多様に変えることができるが、所定の用途に適する最適設計を過度な実験をすることなく見極めることができる。前記流路をつけた層を耐気相拡散性を最小限に止める手段によって部分的もしくは全体的に取替えることができる。適当な手段は気体流れを分配する一方、作業中の圧力降下を最小限に止めて、機械的荷重を構造全体に亘り分配、伝達する設計にした孤立円筒状、円錐形もしくは角形ピンの反復ネットワークからなる。

【0030】本発明のまた別の実施例では、どの膜ユニットの実施例も触媒添加層を前記決まった流路のない多孔質支持体の相対側で平面稠密混合導電性酸化物層に隣

接させるか、あるいはプロセス流れと流れ連通して配置された膜ユニットの表面に隣接して配置することでさらに改善できる。本発明の平面固相膜モジュールの稠密混合導電性酸化物層の列挙された表面に付着させる触媒は酸素分子の解離を酸素イオンに触媒するどのような材料も含む。適当な材料はインターナショナルユニオン、オブ、ピュア、アンド、アプライド、ケミストリ (International Union of Pure and Applied Chemistry) による元素の周期律表の群II、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XVおよびFブロックランタン系元素から選ばれた金属および金属の酸化物を含む。適当な金属は白金、パラジウム、ルテニウム、金、銀、ビスマス、バリウム、バナジウム、モリブデン、セリウム、プラセオジミウム、コバルト、ロジウム、およびマンガンを含む。

【0031】本発明の平面固相膜モジュールは酸素の酸素含有気体混合物からの分離もしくは酸化できる化合物の部分酸化に用いることができ、その場合、各膜ユニットの平面稠密混合導電性酸化物層を分離される酸素含有気体混合物と流れ連通して配置するか、あるいは部分酸化される供給原料と流れ連通して配置して合成ガスもしくは他の部分酸化生成物を生産できる。

【0032】酸素部分圧差を各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の相対側で発生させると、酸素イオンが前記稠密混合導電性酸化物層を通して輸送され、また酸素イオンが前記稠密混合導電性酸化物層の相対側で分子に再結合し、そして前記酸素分子がより低い酸素分圧で滞留する隣接する決まった流路のない多孔性支持体に輸送される。前記多孔性支持体は酸素を各膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体から、またモジュールから排出する手段と流れ連通している。

【0033】酸素もしくは他のプロセス気体を前記平面固相膜モジュールから排出する除去手段として多様な構造を利用できる。それは、前記各膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体がその立体全体に亘って、前記酸素もしくは他のプロセス流れを各平面固相膜ユニットから排出する除去手段を各膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体とのどの接觸点でも配置できるからである。

【0034】例えば、酸素の前記膜モジュールからの排出の適当な除去手段が各ユニットの決まった流路のない多孔性支持体と流れ連通して配置された1つ以上のマニホールドからなり、それにより稠密混合導電性酸化物層を通り透過し、前記決まった流路のない多孔性支持体に入り、また1つ以上のマニホールドに入りて通る酸素を収集もしくは他のプロセス流れに用いる。交番除去手段は1つ以上の導管からなり、このような導管が各膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体と流れ連通することを条件として、平面固相膜モジュールのそれぞれの膜ユニットを前記モジュールのどんな位置においても横

切る。

【0035】用語「横切る」は導管を各膜ユニットと酸素以外の気体には不透過な構造を介して流れ連通させて配置する。前記導管は各平面膜モジュールユニットを必ずしも通過させる必要はないが、各平面膜ユニットを単に接続するだけである。前記導管が各膜ユニットを通過しない時は、各膜ユニットがボイドスペースをもち、それから各ユニットから分離した酸素が各逐次膜から出て行って前記導管を通って収集できる。

【0036】酸素を膜モジュールから排出する除去手段は前記稠密混合導電性酸化物層に限らず前記多孔性支持体の形成に用いられる同一材料から前記選択材料が酸素に対して不透過性であっても差支えないが、酸素以外の気体に対し不透過性であるという条件で二次加工できる。詳述すれば、前記除去手段でマニホールドと導管を備える2つの実施例は酸素含有気体混合物中に含まれる酸素以外の気体を透過できないことが必要である。例えば、前記モジュールを用いて酸素を酸素含有気体混合物から分離する時、前記除去手段は酸素含有気体混合物に含まれた酸素以外の成分と酸素生成物との間にバリアを形成する必要がある。

【0037】本発明の出願人は予想に反して低いCTE(熱膨脹係数)の値を与え、また稠密混合導電性酸化物層に限らず、本発明の平面固相膜ユニットの決まった流路のない多孔性支持体での使用に特に適した新しい類の混合導電性酸化物を発見した。その混合導電性酸化物は次式: $La_x Sr_{x'} Co_y Fe_{y'} Cu_{y''} O_{3-z}$ で示される [式中、 $0 < y' \leq 0.4$ であることと $0 < y'' \leq 0.4$ であることを条件で、 $1.1 > x + x' > 0.9$ 、 $1.1 > y + y' + y'' \geq 0.9$ であり、そして A' がストロンチウム、バリウム、カルシウムならびにマグネシウムから選ばれる。ここでも z は組成物電荷を中性にする数字である]。

【0038】前記平面稠密混合導電性酸化物層を、好ましくは $La_{0.2} Ba_{0.8} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-z'}$ $Pr_{0.2} Ba_{0.8} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-z'}$ $La_{0.2} Ba_{0.8} Co_{0.6} Cu_{0.2} F_{e_{0.2}} O_{3-z'}$ $La_{0.2} Sr_{0.8} Co_{0.4} F_{e_{0.4}}$ $Cu_{0.2} O_{3-z'} La_{0.4} Sr_{0.6} C_{o_{0.4}}$ $O_{0.4} Fe_{0.4} Cu_{0.2} O_{3-z'} La_{0.3} Sr_{0.7} O_{3-z} Fe_{0.1} Cu_{0.1} O_{3-z}$ および $SrCo_{0.4} Fe_{0.4} Cu_{0.2} O_{3-z}$ [式中、 z は組成物電荷を中性にする数字] からなる群より選ばれる混合導電性酸化物で形成する。別の例として、平面稠密層を1つ以上のイオン性導電材料と1つ以上の電子導電性材料の混合物で形成できる。

【0039】本発明の平面固相膜モジュールを用いて酸素を酸素含有気体混合物から前記酸素含有気体混合物を前記膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と接触させて回収し、膜ユニットの供給側に過剰酸素の分圧を発生さ

ることで乃至は減圧酸素分圧を膜ユニットの透過側に発生させることで正の酸素部分差圧を各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の相対側で安定させ；前記酸素含有気体混合物を膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と前記酸素含有気体混合物を酸素透過流れに分離させる約300℃以上の温度で接触させる。前記酸素透過流れが各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体を貫通して、その後、それを前記酸素生成物を排出する除去手段により収集する。前記酸素減衰気体混合物をプロセスに再循環させるか、あるいは別のプロセスに移動させてその発熱量を回収もしくはさらに加熱して膨張器に通す。

【0040】酸素含有気体混合物から分離された酸素が収集できるか、あるいは現場で酸化できる組成物と反応させて部分酸化生成物を形成できる。適当な酸素含有気体混合物は空気もしくは分子酸素を含むかあるいは酸素の他の原料、例えばN₂O、NO、NO₂、SO₂、CO₂など同種のものを含むどのような気体混合物を含んでもよい。

【0041】本発明の平面固相膜モジュールはさらに多様な反応、例えば酸化カップリング、化学脱酸素化、酸化脱水素化などに実施に用いることができる。例えば、モジュールを用いる合成ガスのメタン、天然ガスもしくは他の軽炭化水素の酸化による生成もしくは不飽和化合物の飽和炭化水素化合物からの生成に用いることができる。この実施例によれば、酸素含有気体混合物を膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体に導入して、酸化される気体を前記膜モジュールの各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と接触させて配置する。300℃を超える作業温度で、酸素を前記稠密混合導電性酸化物層を横切って膜ユニットの外面に移動する酸素イオンに還元する。酸化される供給材料流れを膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の外面と流動接触して位置させると、酸素イオンは好ましい供給原料と反応して前記供給原料を酸化させ、そして電子を解放してそれを稠密混合導電性酸化物層を横切って前記酸素イオンの流れと相対する方向に移動させる。

【0042】本発明の平面固相膜モジュールを都合よく利用して極微量の酸素を酸素含有気体混合物、例えば粗アルゴンから除去し、前記気体混合物を各膜の稠密混合導電性酸化物層と接触させ、また還元気体例えば水素もしくはメタンを前記決まった流路のない多孔質支持体と接触させ、前記気体混合物に滞留している酸素を水もしくは水と二酸化炭素それぞれに転化する。酸素中で消耗された酸素含有気体混合物を所定の圧力をかけて都合よく収集する。

【0043】本発明の平面固相膜モジュールを用いて上述の部分酸化反応を行う時、所望の反応を行う適切な触媒を典型的例として膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層に前記決まった流路のない多孔質支持体の相対側で隣接させて配置する適当な反応体と部分酸化触媒は技術上周知のものである。

【0044】

【発明の実施の形態】図1は複数の平面膜ユニットからなる平面固相膜モジュールの実施例の分解斜視図である。平面固相膜モジュール10は通路25で分離された気体分離膜ユニット20の配列15をもつ。各膜ユニット20は決まった流路のない多孔質支持体22と稠密混合導電性酸化物層21からなる。前記モジュールの膜配列15の対向する入口と出口面に隣接する構造体35と40により、膜ユニット20を中に収容する収容構造部材55を備える間隔をおいた入口と出口マニホールドが形成される。このようにして、マニホールド35と40は膜ユニットの配列15の各膜ユニット20の決まった流路のない多孔質支持体22と流れ連通している。出口管路45と50は構造部材35と40と流れ連通して前記平面固相膜モジュール10へプロセス流れを出入させる役目をする。

【0045】図1による実施例は、酸素含有気体混合物から、前記酸素含有気体混合物の通路25を通す導入と、かつ膜ユニット20の各稠密混合導電性層21との接触による酸素分離に都合よく利用できる。酸素含有気体混合物からの酸素分離に用いる駆動力は酸素の分圧に差圧を各膜ユニット20の稠密混合導電性酸化物層21の相対側に発生させて付与する。

【0046】稠密混合導電性酸化物層21の相対側の酸素分圧の差圧を前記酸素含有気体混合物を通路25内で酸素含有気体混合物を約1気圧以上の圧力での酸素透過流れを回収するだけの十分な圧力に圧縮することで発生させ得る。空気の場合、約75psi乃至約250psiの代表的な圧力範囲と、最適圧力が前記酸素含有気体混合物の量により変化する。従来の圧縮機は所望の圧力を達成できる。選択的にもしくは圧縮の使用を組合せて、稠密混合導電性酸化物層21の相対側での正の酸素分圧の差圧は前記決まった流路のない多孔質支持体22を、構造部材35と40の入口45もしくは50に真空を誘導して酸素生成物の回収に十分な分圧の差圧を発生させ部分的に排気させることで達成できる。

【0047】前記酸素含有気体混合物から分離された酸素は適当な容器に貯蔵するか、あるいは別のプロセスに用いることもできる。酸素ペーミエート（permeate）は典型的例として少くとも90容量%のO₂、好ましくは約95容量%以上のO₂、そして特に99容量%以上のO₂を一般的に含む気体として定義される純粹酸素もしくは高純度酸素からなる。

【0048】本発明の平面固相膜モジュールは膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通して輸送できるイオン化できるどのような成分も分離する工程を含む多様な方法の実施に用いることができる。例えば、前記イオン化できる成分は空気_ADDRESS_に存在する酸素であっても差支えな

く、その場合、酸素イオンを平面膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を通過させる。水素も供給材料流れから、各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を前記イオン化水素種の輸送ができる混合導電性酸化物から二次加工して分離できる。

【0049】前記膜モジュール10は合成ガスの生産に容易に利用できる。前記平面固相膜モジュール10を300°C乃至1200°C、好ましくは500°C乃至900°Cの範囲の温度に加熱する。高い方の作業温度は膜ユニットの組成物が焼結し始める温度によってのみ制限される。軽質炭化水素、例えばメタン、天然ガス、エタンもしくは利用できるものであればどのような軽質炭化水素混合物からでもなる供給原料を通路25に導入、また酸素含有気体混合物を各膜ユニット20の決まった流路のない多孔質支持体22に、構造部材35もしくは構造部材40に入口45もしくは入口50を経由して導入する。前記酸素含有気体混合物は各膜ユニット20の決まった流路のない多孔質支持体22に流入し、そこで酸素をイオン化し、各膜ユニット20の稠密混合導電性酸化物層21を横切って通す。前記供給材料は前記稠密層21の表面で形成された酸素イオンと接触し、その結果合成ガスが生成される。

【0050】合成ガス反応の実施に用いられる供給原料は加圧源から直接加圧して用いるか、あるいは工業的に生産することができる天然ガスであることが好ましい。代表的な工業生産供給原料は約70重量%のメタン、約10重量%のエタン、10重量%乃至15%の二酸化炭素、残量を少量のプロパン、ブタンおよび窒素からなる組成物からなる。前記供給原料はさらにC₁乃至C₆炭化水素の混合物からなり、それを任意に不活性希釈剤例えば窒素、ヘリウムなどで希釈できる。前記稠密混合導電性酸化物層に蒸着できる適当な触媒は合成ガス生産用の従来の技術上周知の触媒を含む。

【0051】図1による膜モジュールも不飽和炭化水素の生産に用いることができる。その方法は合成ガスの合成に類する方法で行われ、膜モジュール10を300°C以上、好ましくは500°C乃至1000°Cの温度に加熱する。このようにして、供給原料と酸素含有気体混合物を膜モジュールの前記合成ガス反応の記述で論ぜられた供給材料と酸素含有気体混合物と同一の通路に通す。

【0052】前記供給原料は脱水素に敏感で、またその飽和もしくは不飽和のいずれかの形において作業温度で安定した完全もしくは部分飽和炭化水素からなることも可能である。代表的供給原料は1乃至6炭素原子を含む脂肪族炭化水素、5乃至6炭素原子を含む脂環式炭化水素、2乃至6炭素原子の脂肪族部分をもつ芳香族化合物を含む。好ましい供給原料はエタン、プロパン、エチルベンゼンと同じものを含む混合物を含む。前記供給原料を任意にどのような希釈剤例えば窒素、ヘリウムその他同種のものでも希釈できる。前記各膜ユニットの上の稠

密混合導電性酸化物層の前記決まった流路のない多孔質支持体の相対側に配置できる適当な触媒は、約90%の酸化鉄、4%の酸化クロムと6%の炭酸カリウムからなるシェル(Shell)105触媒を含む。

【0053】図2は図1の平面固相膜モジュールの断面図を示し、本発明の実施に適する膜ユニットの3つの一般実施例を説明する。図2を参照すると、膜ユニット20a、20bと20cそれぞれは決まった流路のない多孔質支持体22に隣接して配置する。このようにして、膜ユニット20aは本発明の平面固相膜モジュールの最も一般的な膜ユニットを示す。

【0054】図2の膜ユニット20bは稠密混合導電性酸化物層21で境をつけた層の対称複合装置からなる。稠密混合導電性酸化物層21は支持体層22に隣接している。前記支持体層22に隣接し、接触しているのが第1の多孔質層23と第2の多孔質層24である。膜ユニット20bの横断面で注目できるように、平面固相膜ユニットは鏡面対称を有し、第2の多孔質層24が膜ユニットの内部部分を形成し、その上に第1の多孔質層23を第2の多孔質層24の各側面に付着させる。このようにして、決まった流路のない多孔質支持体22と第1および第2の多孔質層23と24それぞれが、前記稠密混合導電性酸化物層に一体支持体を提供し、膜ユニットの稠密混合導電層の両側面に加わる差圧に耐えることができる。

【0055】前記膜ユニット20bの第1と第2の多孔質層を個別に付着させて、第2の多孔質層24が第1の多孔質層23より大きい平均気孔半径をもつようにさせる。多孔質は何枚でも使用でき、それぞれの多孔質層が決まった流路のない多孔質支持体22との界面から離れた移動を増大させる平均気孔半径をもつ勾配を形成する。各多孔質層の外縁は稠密混合導電性酸化物からなり、そのため連続混合導電性酸化物層が膜ユニットと境界を接する。超薄手の固相膜の製造に適切な技法は米国特許第5,332,597号に示されている。別の例として、膜ユニット20bは各多孔質層のそれぞれが前記決まった流路のない多孔質支持体からの距離の関数として漸増する平均気孔半径をもつように二次加工できる。

【0056】膜ユニット20cは膜ユニット20bの第2の多孔質層24を流路をつけた層26で置き換える膜ユニット20bの適応を示す。流路をつけた層26はプロセス流れを受入れる流路を提供する。例えば、平面固相膜モジュールを作動させて酸素を酸素含有気体混合物から分離させると、酸素は稠密混合導電性酸化物膜21に浸透して、決まった流路のない多孔質支持体22と多孔質層22を通路して流路をつけた層26の流路に入って図1に示された構造部材35と40の入口45と50を経て収集する。

【0057】図3は本発明のもう1つの実施例の分解斜視図を示す。平面固相膜モジュール300は膜ユニット

320の配列315からなり、各膜ユニットは連続通し多孔をもつ決まった流路のない多孔質支持体322で支持され、かつそれと隣接する稠密混合導電性酸化物層321からなる。複数の膜ユニット320を通路325で分離する。平面固相膜ユニット315の配列を開口部345を備える導管335と開口部350を備える導管340により横切らせる。導管335と340を各膜ユニット320の決まった流路のない多孔質支持体322と流れ連通するよう配置し、導管カラー337と導管335に組込まれた導管カラー(図示せず)により前記膜配列に固定させる。導管335と340に限らずそのカラーも典型的例として前記稠密混合導電性酸化物層と多孔質支持体と同一の組成で構成する。

【0058】導管カラー337は導管335と膜ユニットの配列315の間の気密封止を提供して、酸素もしくは他の気体が平面隔室内から、もしくは隣接する平面隔室の間からの漏れを防ぐ。前記カラー337は耐酸化性セラミックのような多様な種類の材料、例えば前記カラーが関連する固相膜ユニット320の複合層と一致する熱膨脹係数をもつセリ亞もしくはカルシア添加セリ亞から形成できる。前記カラーに用いられる材料もイオン導電性であることが可能である。前記カラー337を前記導管335と膜ユニットの配列315と共に焼結もしくは高温封止材料、例えばアルミニノ珪酸塩ガラス、金属鑑付けもしくは両者の複合材料を塗布して固定することができる。

【0059】図3による実施例は酸素含有気体混合物からそれを通路325に導入して前記膜ユニット320の各稠密混合導電層321と接触による酸素の分離に都合よく利用できる。酸素含有気体混合物からの酸素分離用の駆動力を酸素分圧を各膜ユニット320の稠密混合導電性酸化物層321の相対側の酸素分圧に差圧をつくって提供する。稠密混合導電性酸化物層321の相対側での酸素分圧差圧は通路325内の前記酸素含有気体混合物を前記酸素浸透流れを約1気圧以上もしくはそれに等しい圧力で回収できるだけの十分な圧力に圧縮して発生できる。代表的圧力は約75psi乃至約250psiの範囲であって、最適圧力は酸素含有気体混合物中の酸素の量により変化することになる。従来の圧縮機は必要な圧縮を達成できる。交番にあるいは圧縮と組合せて、稠密混合導電性酸化物層321の相対側での正の酸素分圧差圧は導管335と340の入口345もしくは350に真空を引出して決まった流路のない多孔質支持体322の部分排気して酸素生成物の回収に十分な分圧差圧の発生させて達成できる。

【0060】酸素含有気体混合物から分離された酸素は適当な容器に貯蔵するか別のプロセスで利用できる。酸素パーミエートは典型的例として一般に少くとも約90容量%のO₂、好ましくは95容量%のO₂、特に99容量%以上のO₂を含む気体として定義される純粹酸素

もしくは高純度酸素からなることが一層好ましい。

【0061】図3の平面固相膜モジュールを用いて合成ガスを生成する時、前記膜モジュールを300°C乃至1200°C、好ましくは500°C乃至900°Cの範囲の温度に加熱する。軽質炭化水素、例えばメタン、天然ガス、エタンあるいは利用できるどのような種類の軽質炭化水素からなる供給原料を通路325に導入し、また酸素含有気体混合物を各膜ユニット320の決まった流路のない多孔質支持体に導管入口345を経由し、導管335に入る通路により導入する。酸素含有気体混合物は各膜ユニット320の決まった流路のない多孔質支持体322に流入し、そこでイオン化されて前記稠密混合導電性酸化物層321を横切って通る。前記供給原料は稠密層の表面321で形成された酸素イオンと接触し、その結果合成ガスを生成させる。

【0062】前記合成ガスの反応の実施に用いられる供給原料は、源泉から直接利用できる天然ガスあるいは工業的に生産されるものであることが好ましい。典型的例として工業的に生産された供給原料は約70重量%のメタン、約10重量%のエタン、10乃至15重量%の二酸化炭素と残部を少量のプロパン、ブタンと窒素からなる組成物からなる。前記供給原料はさらに、任意に不活性気体、例えば窒素、ヘリウムなどで希釈できるC₁乃至C₆の炭化水素からなることも可能である。前記稠密混合導電性酸化物層上に付着させ得る適当な触媒は技術上周知の合成ガス生産用の従来の触媒を含む。

【0063】図3による膜モジュールも不飽和炭化水素の生産に利用できる。膜モジュールを300°Cを超える温度、好ましくは500°C乃至1000°Cの温度に加熱する合成ガスの合成に類する方法でプロセスを行う。このようにして、供給原料と酸素含有気体混合物を合成ガス反応の説明で論じた供給原料と酸素含有気体混合物と同じ通路にある膜モジュールに通す。

【0064】供給原料は脱水素に敏感で、またその飽和もしくは不飽和いづれかの形にあって作業温度で安定した全部もしくは部分的に飽和した炭化水素からなることも可能である。代表的供給原料は1乃至6炭素原子を含む脂肪族炭化水素、5もしくは6炭素原子を含む脂環式炭化水素、2乃至6炭素原子の脂肪成分をもつ芳香族化合物を含む。好ましい供給原料はエタン、プロパン、エチルベンゼンおよびこれらを含む混合物を含む。供給原料は任意にどのような不活性希釈剤、例えば窒素、ヘリウムなどで希釈できる。適当な触媒は約90%の酸化鉄、4%の酸化クロムならびに6%の炭酸カリウムからなるシエル(Shel1)105触媒を含む。

【0065】図4は図3の平面固相膜モジュールの分解図であって、3つの平面固相膜ユニットの実施例で、その各々が決まった流路のない多孔質支持体332で支持される稠密混合導電性酸化物層321を示すもので連続通し孔を備える。膜ユニット320a、320bと32

0cはそれぞれ決まった流路のない多孔質支持体322に隣接して配置した稠密混合導電性酸化物層321をもつ。このようにして、膜ユニット320aはこの実施例の最も一般的な膜ユニットである。

【0066】図4の膜ユニット320bは別の実施例を示し、その膜ユニット320bは稠密混合導電性酸化物321で囲まれた層の対称配置からなる。稠密層321は支持体層322に隣接する。前記支持体層322に隣接接触して第1の多孔質層323と第2の多孔質層324を配置する。膜ユニット320bは対称性をもち第2の多孔質層324が第1の多孔質層を前記第2の多孔質層324の両側面に付着させる膜ユニットの内部層を形成する。このようにして、決まった流路のない多孔質支持体322と第1および第2の多孔質層323と324がそれぞれ一体支持体を前記稠密分離層に施し、作業条件中に膜の相対側に加えられた差圧に耐えることができる。この実施例の多孔質層は図2で示された方法を用いて二次加工できる。

【0067】膜ユニット320cは膜ユニット320bの第2の多孔質層324を図5に示された流路をつけた層326、327と328で置換えられる膜ユニット320bの適応性を示す。流路をつけた層328は流路をつけた層326と327の流路に対して直交し、かつ流路をつけた層326と327の間に配置して導管335と流れ連通する流路の網状構造をつくる。このようにして、前記平面固相膜モジュールを作動させて酸素含有気体混合物から酸素を分離する時、流路をつけた層326、327と328は稠密分離層321に浸透した酸素を受入れる流路を提供し、決まった流路のない多孔質支持体333と多孔質層323を通って流路をつけた層326の流路に入り、さらに図3に述べられた収集スペースに入り収容する。前記収集スペース330は各膜ユニット内のボイドスペースからなり、導管335、340と345と流れ連通している。

【0068】図5は図3に示された平面固相電気化学的膜ユニットへの組込に適する平面膜の好ましい実施例の分解図を示す。膜ユニット320cは膜ユニットの最も外側の層が稠密層321からなり、最も内側の層が第3の流路をつけた層328である対称配列にした層をもつ。前記第3の流路をつけた層は第1の流路をつけた層326と第2の流路をつけた層327に隣接し、前記第3の流路をつけた層328の流路を、前記流路をつけた層326と327の流路にはほぼ直交する方向に配置させてある。別の実施例では、流路をつけた層328は前記導管と流れ連通して配置された複数の半径方向の流路をもつ。このような半径方向流路は車輪のスポークに類似しているが、このような層の稠密混合導電性酸化物の縁を通らないがそれに拡がっている。それぞれの層は稠密混合導電性酸化物で形成し、それにより前記酸化物の連続面を、前記各層を実験部門で論ぜられるように平面固

相膜モジュールに二次加工する時に前記膜の面上に形成させる。

【0069】前記流路をつけた層326、327と328の流路は導管335と345と流れ連通している。導管337は導管335の膜ユニットへの固定に役立つ。決まった流路のない多孔質支持体322と前記第1の流路をつけた層326の間に第1の多孔質層323aと第2の多孔質層323bを配置する。作業条件の下で、酸素含有気体混合物を稠密層321と流れ連通して配置し、酸素をイオン化して前記決まった流路のない多孔質支持体322に通して稠密321に通し、第1の多孔質層323a、第2の多孔質層323bに通して、導管335と340と流れ連通している流路をつけた層326、327と328に移動させる。

【0070】図6は、本発明の平面膜モジュールを収容するハウジングの平面図を提供する。典型的例として従来の高温ステンレス鋼もしくはスーパー・アロイ製管、導管もしくは圧力容器で形成されたハウジング構造部材610を平面モジュールユニット620a、620b、620cと620dの収容に適した直径に採寸する。図6に描いた通り、平面モジュールユニット620aと620bを直列に連結し、平面モジュール620cと620dを直列に連結する。ハウジング構造部材610を断熱材615でパックする。加熱した酸素含有気体混合物を前記ハウジング構造部材610内を流れるようにして、このような気体混合物を前記気体分離モジュール620a、620b、620cと620dの各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層と流れ連通して配置する。前記稠密分離層の面に滞留する酸素をイオン化させて、酸素の分圧勾配の適用で各膜ユニットの稠密混合導電酸化物層を通して輸送させ、また各膜ユニットの決まった流路のない多孔質支持体にある分子酸素に再結合させる。膜モジュール620aと620b内で酸素含有気体混合物から分離させられた酸素を導管630と650を経由して収集する。気体分離モジュール620cと620dで分離された酸素を導管645と655に収集する。このようにして、前記複数の平面モジュールから分離させた酸素をハウジングの開口部635と665を経由してハウジングを出る導管640と660で収集する。

【0071】複数の平面固相膜ユニットからなる平面固相膜モジュール620a、620b、620cと620dを技術上通常周知の支持手段(図示せず)でハウジング構造部材に固定する。前記酸素含有気体混合物はガス加熱処理による直接燃焼と熱交換器を含むどのような従来の手段でも加熱できる。

【0072】本出願人がその発明と考える平面固相膜モジュールの実施例を詳細に述べたので、膜モジュールの形成に限らずそれをつくる材料と方法をさらに述べるための次の情報を提供する。

【0073】厚さが100ミクロン乃至0.01ミクロ

ンの範囲の所望の多成分金属酸化物の薄手稠密層を周知の技法で列挙した多孔質層の上に付着できる。例えば、膜組成物を先ず多孔質本体を相対的に粗粒子の前記多成分金属酸化物で形成できる。同じ材料もしくは同類の適合した多成分金属酸化物の比較的細かい粒子のスラリーをその後、多孔質材料上に塗布して緑色状態になるまで硬化させ、その後前記2層を燃焼させて複合膜を形成する。

【0074】本発明の膜の隣接する多孔質と稠密層は少くとも2つの異なる材料の酸化物もしくは少くとも2つの異なる金属酸化物からなる1つ以上の多成分金属酸化物で形成でき、前記多成分金属酸化物は電子導電性に限らず酸素イオン導電性を高温で実証する。本発明の実施に適する多成分金属酸化物を「混合」導電性酸化物という。それはこのような多成分金属酸化物が電子のみならず酸素イオンも高温で伝導するからである。

【0075】本発明の実施に適する混合導電性酸化物は所望の計算比率のそれぞれの金属酸化物を混合、燃焼させて前記混合導電性酸化物をつくる工程と、ニトロートとアセテートを熱分解する工程およびクエン酸合成法を用いる工程を含む従来の方法により合成できる。これら的方法は技術上周知であって、本発明の混合導電性酸化物の生成に適している。

【0076】本発明の平面膜ユニットは所望の混合導電性酸化物の稠密層を従来の化学蒸着法の後、焼結して所望の多孔質ウエーブの上に塗布して所望の稠密層を達成して作製できる。最適の稠密塗布の達成のため、大部分の気孔の平均半径に比較して前記決まった流路のない多孔質支持体の面の平均気孔を小さくする。これは気孔半径と多孔度のような特性で異なる2つ以上の多孔質層を用いることで達成できる。

【0077】

【実施例】次の実施例を本発明の実施例をさらに説明するため提供する。

【0078】実施例1:

複合混合導電性酸化物構造部材からなる空気分離モジュールの応力分析；酸素分圧傾斜が各膜ユニットの稠密混*

* 合導電性酸化物層を横切って存在する時に発生される本発明のモジュールの平面膜ユニットを通る酸素フラックスは、前記フラックスに対する他の抵抗、例えば面の動力学もしくは気相拡散による抵抗が最小限に止められる時、前記稠密混合導電性酸化物層の厚さに反比例する。空気からの酸素分離の経済的に有利な速度を達成するため、各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層は薄い必要がある；4.0乃至5.0 p.s.i等値の酸素分圧傾斜を膜ユニットの稠密混合酸化物層を横切って800°Cを超える

10 温度で加えた時、一般に厚さが100μmに等しいか薄い。本発明の平面固相膜モジュールを用いる空気から純粹酸素を分離する時、2.0乃至2.50 p.s.i.g等値の圧力で空気を平面膜ユニットの供給側に加える一方、大気圧に近い圧力で酸素を稠密混合導電性酸化物層の相対側から除去され、結果として2.0乃至2.50 p.s.i等値(1.3乃至1.7 MPa)の機械的荷重が平面固相膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の厚さを横切って加えられることになる。

【0079】故障の所定の確率を周知の特性強さのセラミック材料に起る所定の確率を適用できる許容応力はワイブル統計を用いて算出できる。プロブスカイト型の混合導電性酸化物は、ざっと5.0乃至1.50 MPaといった特性強さをもっていることで知られている。例えば、 $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ (LBCF) は6.0 MPa等値の特性強さと、800°C等値の温度で10.0のワイブル弹性率をもつ。他の混合導電性酸化物は比較的高い値をもつ；例えばLSCF-2と示された材料は1.20.4 MPaの平均強さと、1.4.5のワイブル弹性率((1995年刊U.バラチャンドラン(Bala Chandra)ほかのアメリカン、セラミックソサイエティ、ビュレッティン(American Ceramic Society Bulletin)第74巻第71頁))をもつものと述べている。その特性強さは前記から1.24 MPa等値であると推断できる。これらの材料に加えられる最大許容応力は従って次のように算出できる：

材 料	特性強さ Mpa	ワイブル弹性率	破損の確率	許容応力 Mpa
LBCF	60.0	10.0	10^{-8}	9.5
LBCF	60.0	10.0	10^{-10}	6.0
LSCF-2	124.0	14.5	10^{-8}	34.8
LSCF-2	124.0	14.5	10^{-10}	25.3

従って、実際的作業条件で経済的酸素分離速度の達成と、使用中の有用は膜信頼度の保証のため、厚さが100μmに等しいかそれ以下の列挙された稠密混合導電性酸化物層全体に亘って加えることができる最大許容応力は5乃至4.0 MPaの範囲である。

【0080】厚さが100μm以下の各平面固相膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を支持して作業差圧により加えられる応力に耐える必要がある。前記支持体は作業条件の下での膜ユニットの破損を防ぐだけの十分な機械的強度を付与する一方、各膜ユニットの稠密混合導電

線酸化物層を通じて浸透した酸素の流れに対する抵抗を最小限に止める必要がある。支持された稠密混合導電性酸化物膜層に、前記膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の支持スパン寸法の厚さに対する比の様々な値に対し加えられた差圧による応力の推断に標準機械的算出 (1975年マグローヒル社刊ローク (R o u r k) とヤン*

支持スパン寸法対膜の厚さ

支持スパン寸法対膜の厚さ	膜の最大負荷応力Mpa
1 : 1	0. 9
2 : 1	3. 2
3 : 1	7. 3
4 : 1	13. 0
5 : 1	20. 3
6 : 1	29. 2
7 : 1	39. 8

実際上の作業条件下で実施可能な経済的膜信頼性を達成するため、膜ユニットに作業圧力傾斜により負わされる最大応力は、それ自体膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層の材料特性の関数である最大許容応力を超えてはならない。これらの計算は、前記稠密混合導電性酸化物層のスパン寸法の厚さに対する比が前記稠密混合導電性酸化物層の強さにより、3対1以下乃至6:1等値の範囲を超えてはならない。膜の厚さが100μmに等しいか薄い稠密混合導電性酸化物層で形成された膜ユニットの酸素フラックスの要求性能は300乃至600μm以下の稠密混合導電性酸化物膜層に隣接する接触多孔質支持体における最大スパン幅を示す。

【0081】前記多孔質支持体も二次加工と最小限の気体流れ抵抗を付与するために経済的である必要がある。これらの要求性能の最適平衡は稠密混合導電性酸化物膜層の低圧側に隣接する決まった流路のない多孔質支持体を用いて達成できる。適当な決まった流路のない多孔質支持体層の実施例は未焼結セラミックから熱分解してから焼結した圧延テープもしくは注型テープ、例えば炭素、米粉もしくは有機重合体に組込んでつくったテープ圧延もしくはテープ注型多孔質層である。

【0082】膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層もテープ注型もしくはテープ圧延して未焼結状態にある支持体を圧延もしくは加圧貼着法により接着できる。前記稠密混合導電性酸化物層と決まった流路のない多孔質支持体をその後、組合せ膜ユニットとして1回の加熱処理で焼結できる。別の決まった流路のない多孔質支持体はセラミック網状フォームで、未焼結状態にあるテープ注型もしくはテープ圧延した稠密混合導電性酸化物層に接着できる。

【0083】別の例として、稠密混合導電性酸化物層を混合導電性酸化物材料のスラリーを用いる浸透被覆の後、薄手膜層の残留孔を米国特許第5,332,597号に記述された有機金属薬品蒸気浸透により封止させる

* グ (Y o u n g) による“フォーミュラズ、フォア、ストレス、アンド、ストレイン (F o r m u l a s f o r S t r e s s a n d S t r a i n) を用いることができる。1. 5 M p a 等値の加えられた差圧に耐えるため、前記稠密混合導電性酸化物層に発生した算出応力は次の通り：

膜の最大負荷応力Mpa

組合せ法により前記決まった流路のない多孔質支持体の表面内もしくは表面上に二次加工できる。差熱膨脹による熱化学応力の最小化と、化学反応性の排除のため、支持体層を任意に前記膜ユニットの混合酸化物導電性膜層と同一の組成物で形成する。

【0084】実施例2：

$\text{La}_{0.2} \text{Sr}_{0.8} \text{Co}_{0.4} \text{Fe}_{0.4} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_{3-z}$ の合成；膜モジュールを各膜ユニットの稠密混合導電性酸化物層を $\text{La}_{0.2} \text{Sr}_{0.8} \text{Co}_{0.4} \text{Fe}_{0.4} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_{3-z}$ で形成して二次加工できる。この組成物を周知の粉末合成法で合成した。その場合、2. 05重量部の La_2O_3 、7. 42重量部の SrCO_3 、1. 88重量部の CoO 、2. 01重量部の Fe_2O_3 および1. 00重量部の CuO を12時間の間ボールミル粉碎した。その後、前記混合物を空気中で24時間の間1000°Cの温度に焼成し、その後、室温に冷却した。その後、前記混合物をボールミル粉碎し、再混合して空気中で1000°Cの温度に24時間の間再焼結し、その後、室温に冷却した。材料はX線回析により測定される灰チタン石結晶構造をもっていた。前記灰チタン石を1乃至5μm粒度にエアミル粉碎し、可塑剤、結合剤およびトルエン溶剤と結合させてテープ注型に適するスリップを形成した。

【0085】この組成物に限らず次の一般式 $\text{La}_x \text{A}'_{x'} \text{Co}_y \text{Fe}_{y'} \text{Cu}_{z'} \text{O}_{3-z}$ [式中、 $1. 1 > x + x' > 0. 9$ 、 $1. 1 > y + y' + y'' > 0. 9$ 、 $0 < y' \leq 0. 4$ そして $0 < y'' \leq 0. 4$ 、 A' はストロンチウム、バリウムもしくはカルミウムから選ばれ、そして z は前記混合導電性酸化物電荷を中性にする数字である] は、図7で立証された温度の関数として意外に低い膨脹の変化を示す。図7は現在の組成物に対し銅を含まない同様の組成物の温度の関数としての寸法変化を比較する。プロットは前記現在の組成物が、列挙された化学量論におけるコバルトと鉄を含む混合導電性酸化物

に銅を導入する時、寸法上の変化に対して意外にも改善された制御を提供していることを示している。前記一般式で考えられた組成の全範囲に亘りこの意外な改良が行きわたっている。

【0086】実施例3：

テープ注型による平面固相膜モジュールの二次加工；図4と5に説明され、稠密混合酸化物導電層と、決まった流路のない多孔質支持体と、それに加えて前記流路のない多孔質支持体に隣接する2つの特別の多孔質層ならびに、最も外側にある多孔質層に隣接するさらに2つの流路をつけた層からなる平面固相膜モジュールの膜ユニットを次の方法で二次加工する。

【0087】実施例2により作製されたスリップをガラスウェブ上にテープ注型して、周囲条件で空気乾燥させ、厚さが100μm等値の未焼結テープをつくった。ほぼ30%固形物のコーンスターーチを注型スリップの第2の配合物に加え、そして厚さが100μm等値の第2のテープを注型し、乾燥、そして加圧しながら第1のテープに積層した。この組合せは、熱分解させて前記コーンスターーチと結合剤を除去し、より高温でさらに焼結すると、稠密混合導電性酸化物と、決まった流路のない多孔質支持体からなる膜ユニットを生産する。前記決まった流路のない多孔質支持体は20μm等値の平均気孔直径をもつ。

【0088】追加の多孔質層をコーンスターーチをさらに增量（この第1の多孔質層により大きい気孔直径をつくるため）してスリップのテープ注型により作製した。第2の追加の多孔質層を未焼結テープのさらなる部分にパンチングして有孔層をつくり仕上げた。これらの2つの特別の多孔質層を前記稠密ならびに決まった流路のない多孔質支持体層に図4と5に説明したようにさらに積層した。

【0089】第1と第2の流路をつけた層を未焼結テープ注型材料から図4と5に示された流路のパターンをつくり透過酸素の導管への収集と配分を容易にするパンチングを行って二次加工した。これらの層を（a）と（b）でつかった部分の最も外側の多孔質層に積層して示された構造部材をつくり上げる。未焼結の縁ストリップをアセンブリーの縁にさらに積層して完全に焼結したモジュールに縁封止をする。

【0090】導管とモジュールにより分離された酸素を収集する手段を形成するため、前記組立てた膜モジュールの大きい平行面の中心を通してパンチングにより孔をあけた。前記稠密混合導電性酸化物層と同一の混合導電性酸化物から圧縮した外部導管を前記組立てた膜モジュールの面に従来の積層法で固定させた。完成したモジュールアセンブリーを300乃至400°Cの温度で入念に熱分解させて前記米粉と結合剤などを除去し、その後、空気中で1025°C等値の温度で焼結して、連続通し多孔を備えないが、他方連続通し孔を備えかつ内部多孔質

ならびに流路をつけた層をもち、前記取付け導管に透過酸素の収集と分配を容易にする決まった流路のない多孔質支持体層に隣接する稠密混合導電性酸化物層からなる膜モジュールをつくる。

【0091】完全焼結させた膜モジュールをその後、850°Cの温度に加熱して、空気を250psigの圧力でその外面の上を通した。真空ポンプを前記導管に接続し、99.95%以上の純粹酸素を前記膜モジュールの内部から前記導管を介して抜取った。

【0092】実施例4：

テープ圧延による平面固相膜モジュールの二次加工；第2の膜モジュールを、テープ圧延により前記稠密混合導電性酸化物層と隣接する決まった流路のない多孔質支持体層を生成すること以外は実施例3に述べられたように二次加工した。前記混合導電性酸化物粉末を適当な結合剤と可塑剤と混合して高速剪断ミルで粉碎した。前記粉碎工程で消費されたエネルギーでプラスティック塊を生成し、その後それを圧延装置に送って薄手巻未焼結テープをつくった。粉末の第2のバッチを結合剤と可塑剤とで粉碎した。米粉を熱プラスチック塊に添加した。前記混合物をテープ圧延して第1の未焼結テープ上に1回作業で貼り付けて厚さが500μm等値の複合テープを生成し、それを実施例3で述べた追加の多孔質ならびに流路をつけた層と組立てた。前記組立てた構造部材をその後、焼結して実施例3で述べた空気からの酸素分離に用いた。

【0093】

【発明の効果】以上述べた通り本発明にかかる平面固相膜モジュールは、作業中の空気保全性を維持する平面膜ユニットの連続システムを提供し、さらにこの平面固相膜モジュールは先行技術の膜ユニットに見られる稠密混合導電性酸化物層に隣接する流路をつけた層を排除することで多岐管による集配と二次加工と関連する諸問題を克服することができたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】連続通し多孔を備える決まった流路のない多孔質支持体により支持され、それと連接する稠密混合導電性酸化物層で形成された複数の平面膜ユニットからなる平面固相膜モジュールの一実施例の斜視図で、各平面膜ユニットからの酸素排出用除去手段が2つの従来型マニホールドからなることを示す図である。

【図2】3つの平面固相膜ユニットの実施例で、その各実施例が連続通し多孔を備える決まった流路のない多孔質支持体により支持され、かつそれと隣接する稠密混合導電性酸化物層からなる図1の平面固相膜モジュールの断面図である。

【図3】連続通し多孔を有する決まった流路のない多孔質支持体により支持され、かつ隣接する稠密混合導電性酸化物で形成された複数の平面固相膜ユニットからなる平面固相膜ユニットからなる平面固相膜モジュールの他

の実施例の斜視図で、各平面膜ユニットからの酸素排出用除去手段は各平面膜ユニットを横切り、また前記平面固相膜モジュールの各膜ユニットの前記決まった流路のない多孔質支持体と流れ連通している導管からなることを示す図である。

【図4】3つの膜ユニット実施例で、その各々が、連続通し多孔を有する決まった流路のない多孔質支持体により支持される稠密混合導電性酸化物層を提供することを示す図3の平面固相膜モジュールの分解図である。

【図5】図3に説明された平面固相膜モジュールへの組込みに適する平面固相膜ユニットの好ましい実施例の分解図である。

【図6】プロセス流れを平面固相膜モジュールと接触させて導入する手段と、プロセス流れを前記平面固相膜モジュールの複数の平面膜ユニットから排出する手段を提供する本発明の平面膜モジュールの収容に適するハウジングの平面図である。

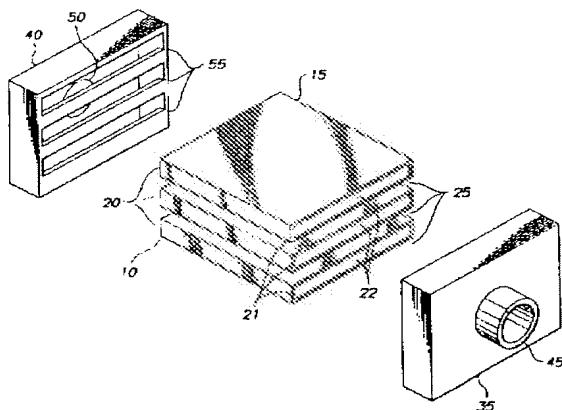
【図7】好ましい混合導電性酸化物である $\text{La}_{0.2} \text{Sr}_{0.8} \text{Co}_{0.4} \text{Fe}_{0.4} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_{3-\alpha'}$ の温度の関数としての次元的変化を示し、それにより銅を灰チタン石構造に導入すると、熱膨脹係数の制御が意外なほどに改善されたことを示すグラフである。

【符合の説明】

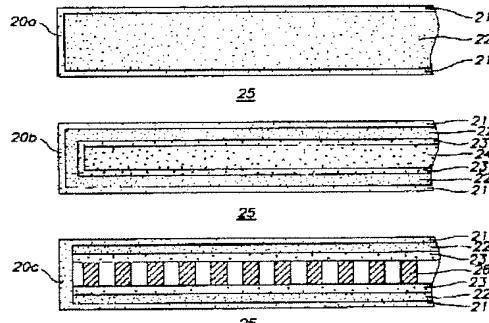
- 10 平面固相膜モジュール
- 15 モジュールの配列
- 20 a, b, c 膜ユニット
- 21 稠密混合導電性酸化物層
- 22 決まった流路のない多孔質支持体層
- 23 第1の多孔質層
- 24 第2の多孔質層

- * 25 酸素含有気体混合物
- 26 流路をつけた層
- 35 マニホールド
- 40 導管
- 45 出口管路（開口部）
- 50 出口管路
- 55 収容構造部材
- 300 平面固相膜モジュール
- 315 モジュールの配列
- 10 320 a, b, c 膜ユニット
- 321 稠密混合導電性酸化物層
- 322 決まった流路のない多孔質支持体層
- 325 酸素含有気体混合物
- 330 収集スペース
- 333 決まった流路のない多孔質支持体層
- 335 マニホールド
- 340 導管
- 345 出口管路
- 350 出口管路
- 20 610 ハウジング構造部材
- 615 断熱材
- 620 a, b, c, d 平面モジュールユニット
- 630 導管
- 635 導管（ハウジング開口部）
- 640 導管
- 645 導管
- 650 導管
- 655 導管
- 660 導管
- *30 665 ハウジング開口部

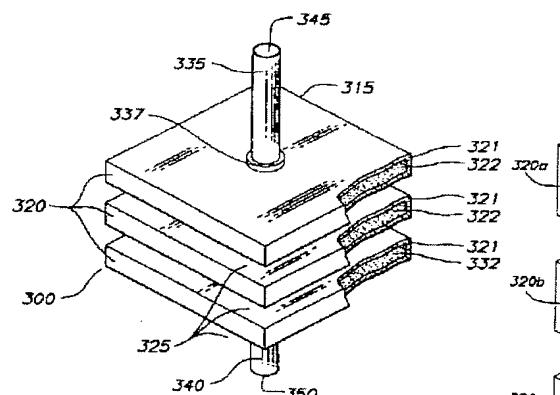
【図1】



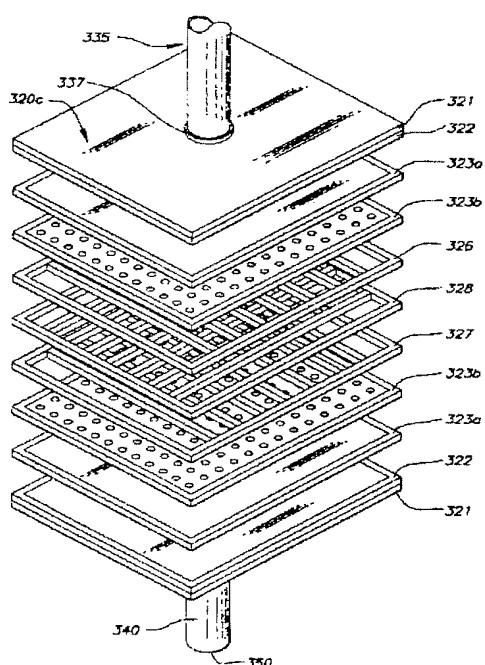
【図2】



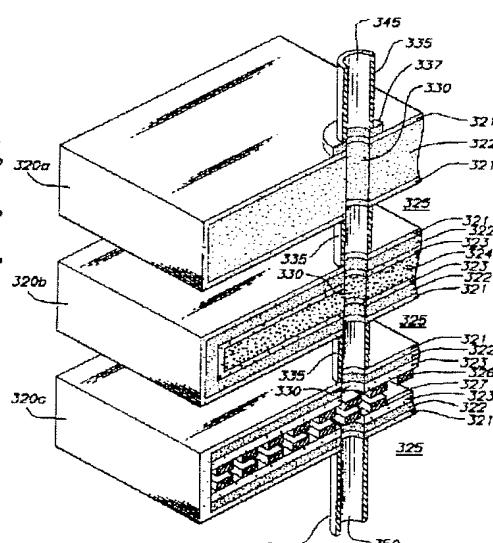
【図3】



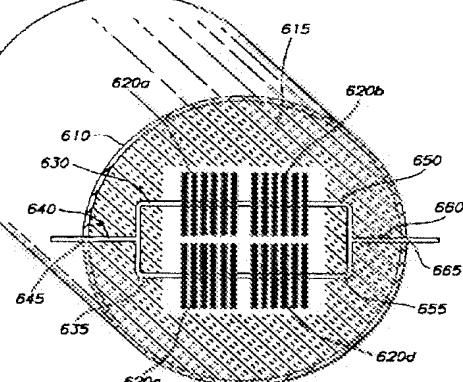
【図5】



【図4】

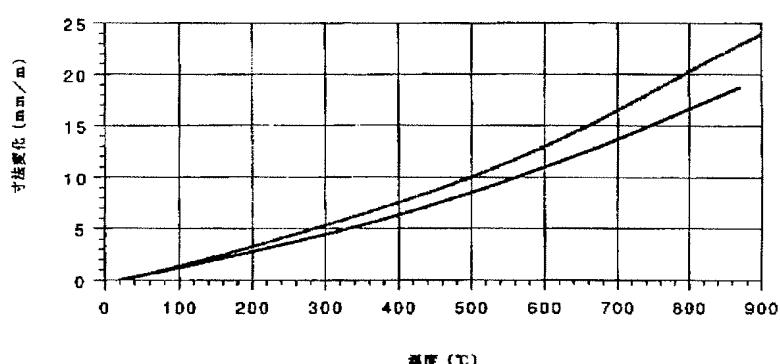


【図6】



【図7】

— $\text{La}_2\text{Sr}_0\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2\text{Z}$ — $\text{La}_2\text{Sr}_0\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2\text{Z}$



フロントページの続き

(72) 発明者 ポール. ニジェル. ダイヤー
アメリカ合衆国. 18103. ペンシルバニア
州. アレンタウン. プレザント. ロード.
3920

(72) 発明者 エリック. ミンフォード
アメリカ合衆国. 18059. ペンシルバニア
州. ローリズ. ステーション. シャーウッ
ド. ドライブ. 1127

(72) 発明者 スティーブン. リー. ルーザック
アメリカ合衆国. 18104. ペンシルバニア
州. アレンタウン. コベントリー. ロー
ド. 1430

(72) 発明者 マイケル. フランシス. キャロラン
アメリカ合衆国. 18103. ペンシルバニア
州. アレンタウン. バーンサイド. ロー
ド. 1041

(72) 発明者 デイル. エム. テイラー
アメリカ合衆国. 84117. ユタ州. ソルト.
レーク. シティ. キャッスルクリーク. サ
ークル. 1041

(72) 発明者 ジェフリー. ドナルド. ブライト
アメリカ合衆国. 84108. ユタ州. ソルト.
レーク. シティ. ダウニングトン. アベニ
ュー. 1780

(72) 発明者 レイモンド. アシュトン. カットラー
アメリカ合衆国. 84010. ユタ州. ボウニ
イフル. イースト. 1175. サウス. 1574

(72) 発明者 ディビッド. ダブリュー. プローズ
アメリカ合衆国. 84124. ユタ州. ソルト.
レーク. シティ. リンカーン. レーン.
1820

(72) 発明者 ロビン. エドワード. リチャード
アメリカ合衆国. 19446. ペンシルバニア
州. ランズデル. マイケル. ウェイ. 1350

(72) 発明者 メリル. アンダーソン. ウィルソン
アメリカ合衆国. 84084. ユタ州. ウエス
ト. ジョーダン. ウエスト. ピエラ. サー
クル. 3528